

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—50550

⑪Int. Cl. ²	識別記号	⑬日本分類	庁内整理番号	⑭公開	昭和54年(1979)4月20日
C 08 L 27/04		25(1) C 121.8	7019—4 J		
C 08 K 5/37	CAF	25(1) B 32	7016—4 J	発明の数	1
C 08 L 21/00 //		25(1) A 271.311	6779—4 J	審査請求	未請求
(C 08 L 27/04					
C 08 L 21/00)			6779—4 J		(全 6 頁)

⑮含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムの共加硫方法

⑯発明者 梅原晟
大阪市生野区新今里3丁目10番6号

⑰特願 昭52—118083

⑰出願人 中村儀郎
盛岡市高松2丁目8の51

⑱出願 昭52(1977)9月30日

同 三協化成株式会社
大阪市北区堂島浜通1丁目63番地

⑲発明者 中村儀郎
盛岡市高松2丁目8の51

同 森邦夫
盛岡市上田3丁目22の18

⑳代理人 弁理士 三枝英二 外1名

明 細 書

発明の名称 含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムの共加硫方法

特許請求の範囲

① 含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムからなる混合物を

(1) 2-置換-4,6-ジチオール-1,3-ブタジエン誘導体の少なくとも1種、及び

(2) 分子内に-N=N-基、-S-S-基又は-N-S-基を含む化合物の少なくとも1種

の存在下に加熱することを特徴とする含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムの共加硫方法。

発明の詳細な説明

本発明は含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムを同一加硫系で共加硫する方法に関する。

含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムとの混合物の共加硫は、ジエン系ゴムの耐油性、耐オゾン性、耐熱性を改良できることから重要である。しかし、含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムとは加硫上全く相反する反応性を有しその反応部分が異なるため、これらの高分子混合物を同一加硫系でかつ同一条件下で加硫することは困難であつた。即ち、含ハロゲンポリマーは分子内のC-X(Xはハロゲンを表わす)がその反応部分であり加硫剤の求核置換反応によつて加硫されるが、ジエン系ゴムでは分子内のC=Cが反応部分であり加硫剤のラジカル付加反応によつて加硫される。従つてこれらの高分子物質を同時に加硫するには同一条件下でC-XとC=C結合に同時に反応しかつ近似した加硫速度を有する加硫剤を用いることが必要で

ある。

上記のような2種の反応を1つの化合物により起させるためには、一方の官能部がC-Xと求核置換反応し、他方の官能部がC=Cにラジカル付加する様な二官能性の加硫剤が望ましいが、一種の化合物で斯かる目的を達するものは見出し得ない。本発明者らは鋭意研究の結果、下記に詳述する2-置換-4,6-ジチオール- α -トリアジンの少なくとも1種及び分子内に-N=N-基、-S-S-基または-S-N-基を含む化合物の少なくとも1種を共存させることにより、含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムとの混合物を同時に加硫しうることを見出し本発明を完成するに到つた。

本発明に係る加硫方法を適用しうる含ハロゲンポリマーは分子内にC-X結合を含む重合体であ

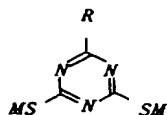
特開昭54-50550(2)

り、その代表例としてポリ塩化ビニル及びその酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブタジエン、スチレン等との共重合体、エピクロルヒドリン重合体及びその共重合体、フッ素ゴム、塩素ゴム、塩酸ゴム、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化ブチルゴムなどが挙げられる。

またジエン系ゴムとは、ジエン構造を有する単量体を含有する重合体および共重合体からなるゴムであり、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリルニトリル-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、イソプレンゴム、プロピレン-ブタジエンゴムなどを代表例として挙げる事ができる。

本発明に用いる第1群の化合物、即ち2-置換-4,6-ジチオール- α -トリアジン誘導体は次

式

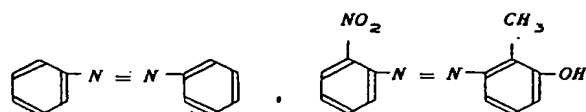


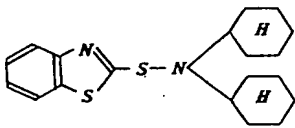
(ただし、RはOR'、SR'、NR'R''、
NHC₆H₄NHC₆H₅、N(i-C₃H₇)C₆H₄NHC₆H₅、
NHC₆H₂(i-C₄H₉)OH、NHC₆H₂(CH₃)(i-C₄H₉)OH、
SC₆H₂(i-C₄H₉)OH、NHC₆H₄N(C₆H₅)₂、
OC₆H₃(OH)COC₆H₅；R'およびR''は同一又は相
異つて水素原子、アルキル基(炭素数1~18)、
アルケニル基(炭素数1~18)、フェニル基、
フェニルアルキル基、アルキルフェニル基、ナ
フチル基、シクロアルキル基又はモルホリノ基；
Mは水素原子、Na、K、Li、 $\frac{1}{2}$ Ca、 $\frac{1}{2}$ Mg、
 $\frac{1}{2}$ Ba、 $\frac{1}{2}$ Sr、 $\frac{1}{2}$ Zn、 $\frac{1}{2}$ Ni又は $\frac{1}{2}$ Cuを表わす)

で示される化合物である。

該トリアジンチオール誘導体の添加量は特に限定されないが、含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムとの混合物100部(重量基準；以下同様とする)に対し、通常0.1~10部、好ましくは0.5~5部の添加量で充分有効である。10部以上多量に添加しても架橋密度が増大するのみで有害ではない。

本発明に用いる第2群の化合物、即ち分子内に-N=N-、-S-S-基又は-N-S-基を有する化合物としては、





本発明において、含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムとの混合割合は一方の含有量が少量であつ

しかるに本発明に依り、上記第 1 群の 2 - 置換
- 4,6 - ジチオール - ノートリアジン誘導体及び

第2群の $-N=N-$ 基、 $-S-S-$ 基又は $-N-S-$ 基を含む化合物を共存せしめると、その何らかの相互作用によつて加硫反応は著しく促進され効率良く進行すると共に、優れた物性を有する共加硫物が得られることが見出された。

本発明に依り、含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムからなる混合物を、上記第1群の化合物の少なくとも1種及び第2群の化合物の少なくとも1種の存在下に、一般には $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $160\sim 180^{\circ}\text{C}$ で $20\sim 50$ 分加熱することによりすぐれた物性を有する共加硫物が得られる。

なお本発明において上記第1群及び第2群の化合物と共に、一般に含ハロゲンポリマーおよびジエン系ゴムに使用される各種の添加剤を添加する

特開昭54-50550(4)
ことができる。特に MgO 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 SrO などの金属酸化物を $0.2\sim 10$ 部添加することが好ましく、これらの添加によつて加硫反応が著るしく促進される。また含ハロゲンポリマーに通常添加される金属石ケン、有機スズ安定剤、エポキシ系安定剤、リン酸エステル系安定剤、可塑剤、 CaCO_3 、 TiO_2 、カーボンなどの充填剤；ジエン系ゴムに添加されるステアリン酸アミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、加工助剤などを必要に応じ適宜配合することができる。

以下本発明を実施例によつて説明する。なお「部」は別記しない限りすべて「重量部」を意味するものとする。

実施例1～3及び比較例1～2

SBR(ニポール1502、日本ゼオン社製)

及びポリ塩化ビニル(103BP、日本ゼオン社製)を第1表に記載の配合割合で合計100部、安定剤イエロー675C(日産イエロー社製)2部を、 175°C で10分間ロールブレンドする。これに第1表記載のDB4部及びDM2部ならびに ZnO 2部、 MgO 5部、ステアリン酸1部、アンテージP-300(老化防止剤、川口化学工業社製)2部を加え 100°C で10分間ブレンドする。得られた混練物を 180°C で20分間プレスし、共加硫物を得た。加硫物試料0.2gをシクロヘキサノン20mlに投入し、 50°C で24時間保持した後不溶分を測定し、その結果を第1表に記載する。

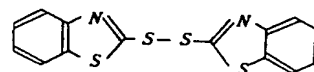
$$\text{不溶率} = \frac{\text{処理後不溶分重量}}{\text{処理前試料重量}} \times 100 (\%)$$

第 1 表

配合組成	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
SBR	25	50	75	50	50
PVC	75	50	25	50	50
DB ^①	4	4	4	4	—
DM ^②	2	2	2	—	2
不溶率(%)	95	93	98	48	9

(註) ① DB: 2-ジブチルアミノ-4,6-ジチオール-1,3-トリアジン

② DM: 下式の化合物



SBR及びPVCは共にシクロヘキサノンに溶解するので、共加硫物をシクロヘキサノン中で処理した場合に、不溶率が低ければ共加硫していないことになる。第1表の結果によりDB及びDMを共存させた実施例1～3においては不溶率が高く従つて共加硫物が得られたことは明らかである。これに対しDBのみを添加した比較例1においてはPVCのみ反応するがSBRは反応しないため不溶率は50%以下であり、DMのみ添加した比較例2ではSBR、PVC共に殆んど反応せず不溶率は著しく低く、何れの場合にも共加硫は実際上起つていないことを示している。

実施例4～11

CR(クロロプレンゴム、昭和ネオプレン社製
W-タイプ)及びPVC(日本ゼオン社製、103

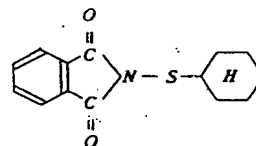
特開昭54-50550(5)
EP)を第2表記載の配合割合で計100部に安定剤(東京フアイネケミカル社製、RP-101)3部を加え、160℃で10分間ロールブレンダー。これに第2表記載の配合剤及びMgO 5部、アンテージ(W-300)2部を加えて、60～70℃で5分間ロールブレンダーし、得られた混練物を170℃で20分間プレスして共加硫物を得た。

共加硫物試料をTHF(PVC、CRともによく溶ける)中で、40℃、24時間処理後の不溶率を測定した結果を第2表に示す。何れも不溶率は高く共加硫が進んでいることが認められる。

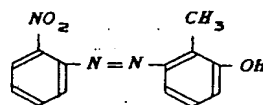
第 2 表

実施例	4	5	6	7	8	9	10	11
配合組成								
CR	50	50	75	75	50	50	50	50
PVC	50	50	25	25	50	50	50	50
DB	3	3	3	3	3	3	3	3
DM					1.0	3.3		
PVI ③	0.5	1.0	0.5	1.0				
AZ ④							1.5	3
不溶率(%)	93.6	94.4	95.1	96.2	96.8	90.0	82.5	70.6
T ₂ (kg/cm ²)	182	190	192	292	133	95	99	90
E(%)	120	140	30	53	120	177	190	240

(註) ③ PVI : 下式の化合物



④ AZ : 下式の化合物



(以上)

手続補正書(自発)

昭和53年3月2日

特許庁長官 熊谷善二 殿

1. 事件の表示
昭和52年特許願第118083号
2. 発明の名称
含ハロゲンポリマーとジエン系ゴム共加硫方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 盛岡市高松2丁目8の51

名称 中村 義郎

(ほか1名)

4. 代理人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 電話06-203-0941P0

(6521) 弁理士 三枝 英二

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書中発明の詳細な説明の項

8. 補正の内容

別紙添附の通り

特開昭54-50550(6)

補正の内容

- 1 明細書第10頁第11~13行「一方上記第2群の化合物は……得られない」を下記の通り訂正する。
「一方上記第2群の化合物はジエン系ゴムをイオウ加硫する際の加硫助剤として用いられるものもあるが、一般に架橋反応が緩慢で該化合物単独の使用では実用上有効な加硫効果は得られない。」
- 2 明細書第11頁第3行「相互作用によつて」を「相互作用によつてイオウを全く使用することなく」と訂正する。

(以上)

手続補正書(自発)

昭和53年3月31日

特許庁長官 熊谷善二 殿

1. 事件の表示
昭和52年特許願第118083号
2. 発明の名称
含ハロゲンポリマーとジエン系ゴム共加硫方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 盛岡市高松2丁目8の51

氏名 中村 義郎

(ほか1名)

4. 代理人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 電話06-203-0941P0

(6521) 弁理士 三枝 英二

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書中発明の詳細な説明の項

8. 補正の内容

別紙添附の通り

補正の内容

- 1 明細書第17頁第2表中左欄の

CR
PVC

を

PVC
CR

と訂正する。

(以上)

昭 54 9.25

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和52年特許願第118083号(特開昭
54-50550号 昭和54年4月20日
発行公開特許公報 54-506号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

Int.Cl.	日本分類
C08L 27/04 C08L 21/00 C08K 5/37 (C08L 27/04 C08L 21/00)	2500C/21.8

手 続 補 正 書 (自発)

昭和54年 6 月 4 日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示
昭和52年 特 許 願 第 118083 号
2. 発明の名称
含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムの
共加硫方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
盛岡市高松2丁目8の51
中 村 儀 郎
(ほか1名)
4. 代 理 人
大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 電話06-203-0941(代)
(6521) 弁 理 士 三 枝 英 二
5. 補正命令の日付
自 発
6. 補正により増加する発明の致
7. 補 正 の 対 象
明細書中発明の詳細な説明の項
8. 補 正 の 内 容
別紙添附の通り

補 正 の 内 容

- 1 明細書第4頁第5行「塩素化ポリエチレン、」
を削除する。
- 2 明細書第4頁第6行「塩素化ブチルゴム、」
を削除する。
- 3 明細書第18頁第5行「(以上)」を下記の
とおり訂正する。

「実施例12~23

NBR(日本ゼオン社製、ニポール1041)、
PVC(日本ゼオン社製、ゼオン121)及
び安定剤としてRP101及びTBC(川口
化学工業社製、アンテージRC)をそれぞれ
第3表記載の配合割合で下記の如くしてブレ
ンドする。

NBRを2インチロールに巻きつけ、これ

に微粒粉末PVCと安定剤を加えて90℃で
15分間ロールブレンダー。斯くして得ら
れたブレンダー物100部に、更に第3表記載
の配合剤を加えて更にロールブレンダーしてブ
レンダーシートとする。

このシートを170℃で30分間プレスし
て厚さ0.1mmと1mmの共加硫物シートを得る。
0.1mmのシートにつき不溶率と膨潤度の、1
mmシートにつき物性の測定を行いその結果を
第4表に示す。

第 3 表

実施例 配合組成	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
PVC	70	70	70	70	50	50	50	50	30	30	30	30
NBR	30	30	30	30	50	50	50	50	70	70	70	70
RP 101	3	3	3	3	2	2	2	2	1	1	1	1
TBC	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3
DB	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
DM	4	6	4	3	4	6	4	3	4	6	4	3
MgO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ZnO	-	-	4	-	-	-	4	-	-	-	4	-
S	-	-	-	-	2	-	-	2	-	-	-	2

第 4 表

物 性	実施例	12	13	14	15	16	17
不 溶 率 (%)		90.6	83.5	70.6	96.5	79.0	70.2
膨 潤 度 (%)		625	1077	1266	424	854	1147
$M_{100}^{⑤}$ (kg/cm ²)		-	-	-	-	82.6	78.0
T_g (kg/cm ²)		266	267	275	290	259	312
E (%)		84	162	196	44	447	517

(注) ⑤ M_{100} : 100% ジュラス

物 性	実施例	18	19	20	21	22	23
不 溶 率 (%)		76.1	93.4	68.5	61.2	68.6	75.1
膨 潤 度 (%)		866	384	1160	1850	1185	1260
$M_{100}^{⑤}$ (kg/cm ²)		82.3	182	19	18	22	24
T_g (kg/cm ²)		297	281	153	146	198	149
E (%)		466	214	871	792	819	647

実施例 24 ~ 27 及び比較例 1 ~ 2

第 5 表に記載の配合割合で実施例 12 ~ 23 と同様にして作成したブレンドシートを 170℃で45分間プレスして厚さ1mmの共加硫物シートを得、これらの試料の永久歪と耐油性を測定した結果を第 5 表に示す。

第 5 表

試 料 配合組成		実 施 例				比 較 例	
		24	25	26	27	1	2
PVC		30	30	30	30	30	30
NBR		70	70	70	70	70	70
RP 101		1	1	1	1	1	1
TBC		3	3	3	3	3	3
DB		3	3	3	3	—	3
DM		4	6	4	3	—	—
MgO		5	5	5	5	—	5
ZnO		—	—	4	—	—	—
S		—	—	—	2	—	—
永久伸び (%)		6.7	4.0	3.7	3.7	10.0	10.0
圧縮永久伸び (%)		46.4	27.8	24.0	28.0	83.2	62.5
耐 油 性	容積変化率 (%)	12.7	15.0	9.5	13.8	20.4	20.6
	重量変化率 (%)	21.4	16.3	13.9	14.1	29.5	24.4

(以 上)

(以 上)